

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-266271

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 H 1/02

識別記号

庁内整理番号

8106-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-49443

(22)出願日

平成5年(1993)3月10日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 宮地良幸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内

(72)発明者 植田健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内

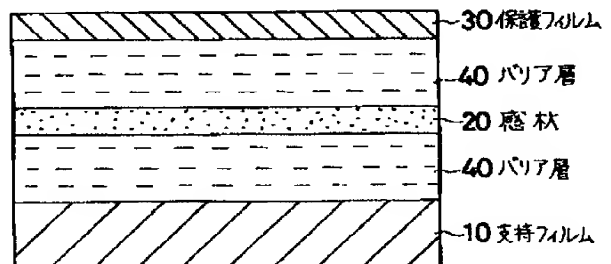
(74)代理人 弁理士 荻澤 弘 (外7名)

(54)【発明の名称】 ホログラム記録シート

(57)【要約】

【目的】 感材と支持フィルムの屈折率差により不要干渉縞の発生を除去し、かつ、経時的に再生波長が記録波長からズレることのないホログラム記録シート。

【構成】 支持フィルム10上にホログラム記録感材20がコーティングされてなるホログラム記録シートにおいて、支持フィルム10は可塑剤を含むフィルムからなり、かつ、支持フィルム10とホログラム記録感材20の間に可塑剤の移行を防止するバリア層40が設けられている。また、支持フィルム10及びバリア層40は、ホログラム記録感材20の屈折率に比較して屈折率差が0.05以内の材料からなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持フィルム上にホログラム記録感材がコーティングされてなるホログラム記録シートにおいて、前記支持フィルムは可塑性を含むフィルムからなり、かつ、前記支持フィルムとホログラム記録感材の間に可塑性の移行を防止するバリア層が設けられていることを特徴とするホログラム記録シート。

【請求項2】 前記支持フィルム及びバリア層は、前記ホログラム記録感材の屈折率に比較して屈折率差が0.05以内の材料からなることを特徴とする請求項1記載のホログラム記録シート。

【請求項3】 前記バリア層は、前記支持フィルム上に剥離可能に形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載のホログラム記録シート。

【請求項4】 前記バリア層は、前記ホログラム記録感材上に剥離可能に形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載のホログラム記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、ホログラム記録感材が支持フィルム上にコーティングされているホログラム記録シートに係わり、所望の波長の光を選択的に反射あるいは回折する必要のあるホログラム光学素子、例えば、ヘッドアップディスプレイのコンバイナーに好適に使用することができるホログラム記録シートに関するものである。

【0003】

【従来の技術】近年、ホログラムは、装飾用、偽造防止用、光学素子用等に広く利用されるようになってきており、このようなホログラムのための感材は、通常、図2に断面を示すように、可塑性等を含有しないPET等からなる基板1上にフォトレジスト、フォトポリマー等の感材2を均一かつ単層でコーティングしたものが使用されている。なお、図2は、記録シートをドライフィルム形態に構成した例であり、感材4の上にはPET等からなる保護フィルム3が積層されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のような従来技術においては、感材と支持フィルム（PET等）の屈折率が大きく異なる場合は、ホログラム記録時に、感材と支持フィルムの屈折率差により生ずるフレネル（Fresnel）反射により、不要干渉縞が記録されてしまうという問題点があった。不要干渉縞を除去するためには、感材と屈折率の等しいフィルムを支持フィルムに選択すればよいのであるが、このようなフィルムの多くの中には可塑性が含まれている。感材が直接可塑性を含むフィルムに接触する場合は、ホログラム記録を行った後に、ホログラム再生像のムラが経時的に発生し

てくる。これは、支持フィルム中に含まれる可塑性がホログラム記録を行った感材に経時的に移行して、干渉縞間の間隔が変化し、そのため、記録波長と再生波長のズレが起こるためである。

【0005】本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、感材と支持フィルムの屈折率差による不要干渉縞の発生を除去し、かつ、経時的に再生波長が記録波長からズレることのないホログラム記録シートを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく種々検討の結果、ホログラム記録感材の屈折率と、ホログラム記録感材の屈折率との屈折率差が0.05以内の可塑性を含む支持フィルムとの間に、ホログラム記録感材の屈折率と屈折率差が0.05以内のプラスチック層をバリア層として積層した層構造にすることによって、上記の問題点を解決し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

【0007】本発明のホログラム記録シートは、例えば、図1に断面図を示すように、支持フィルム10上に、順に、バリア層40、感材20、バリア層40、保護フィルム30の積層構成に作製されている。

【0008】ここで、フィルム10、30は、ドライフィルム形態のホログラム感材用として通常用いられている支持フィルムであり、可塑性を含有するポリプロピレン、TAC（トリアセチルセルロース）、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、PMMA（ポリメチルメタクリレート）等を使用することができる。

【0009】バリア層40としては、可塑性が含まれていない樹脂であればよく、例えば、以下の表に示すポリマーや紫外線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂を使用することができる。また、バリア層40は、これらの樹脂を適当な溶媒に溶解したものをコーティング・乾燥することにより形成してもよい。なお、本発明のホログラム記録シートを図1のようにドライフィルム形態に構成する場合、バリア層40としては、フィルム10、30又は感材20から剥離可能な材料を選択する必要がある。

【0010】また、感材20としては、フォトレジスト、フォトポリマー等のホログラム記録用の公知のものが用いられる。

【0011】図1に示すような層構成を得る手段としては、例えば、グラビアコーティング、ロールコーティング、ブレードコーティング、ダイコーティング等の公知のコーティング方法により印刷形成する。

【0012】上記の方法により得られたホログラム記録シートは、表面のフィルム10、30に含まれる可塑性が感材20へ移行するのをバリア層40によりを防ぐことができるため、記録波長と再生波長のズレを防ぐことができ、また、フィルム10、30にも、可塑性入り耐

熱性フィルム、可塑剤入り耐溶媒性フィルム等の各種用途に応じた可塑剤入りフィルムを使用することができるという利点を有するものである。

【0013】この層構成のホログラム記録シートに感材20に特有の感光性領域の波長のレーザー光を照射することによりホログラムを作製することができる。ここで、従来から知られている様々なレーザー、例えば、ヘ\*

\*リウムネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、ルビーレーザー等が記録光源として用いることができる。

【0014】次に、本発明において、フィルム10、30、バリア層20、感材20として代表的に使用し得るポリマーとその屈折率、ガラス転移温度を以下に示す。

【0015】

ポリマー	n	T <sub>g</sub> (K°)
ポリビニリデンフルオライド	1.42	233
ポリジメチルシリレン (ポリジメチルシロキサン)	1.43	146
ポリオキシプロピレン	1.4495	198
ポリビニルイソブチルエーテル	1.4507	254
ポリビニルエチルエーテル	1.4540	230
ポリオキシエチレン	1.4563	232
ポリビニルブチルエーテル	1.4563	218
ポリビニルペンチルエーテル	1.4581	207
ポリビニルヘキシルエーテル	1.4591	199
ポリ(4-メチル-1-ペンテン)	1.459 -1.465	302
セルロースアセテートブチレート	1.46 -1.49	322-388
ポリビニルオクチルエーテル	1.4613	194
ポリ(ビニル2-エチルヘキシルエーテル)	1.4626	207
ポリビニルデシルエーテル	1.4628	211
ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)	1.463	223
ポリブチルアクリレート	1.4631	251
ポリ(ヘプチルメタクリレート)	1.4638	333
ポリ(3-エトキシプロピルアクリレート)	1.465	218
ポリビニルプロピオネート	1.4665	283
ポリビニルアセテート	1.4665	305
ポリビニルメチルエーテル	1.467	242
ポリエチルアクリレート	1.4685	249
エチレン-ビニルアセテート共重合体 (80%-20%ビニルアセテート)	1.47 -1.50	
セルロースプロピオネート	1.47 -1.49	400
セルローストリアセテート	1.47 -1.48	322-751
ポリビニルメチルエーテル (アイソタクティック)	1.4700	242
ポリ(3-メトキシプロピルアクリレート)	1.471	198
ポリ(2-エトキシエチルアクリレート)	1.471	223
ポリメチルアクリレート	1.472 -1.480	283
ポリイソプロピルメタクリレート	1.4728	354
ポリ(1-デセン)	1.4730	232
ポリプロピレン (アタクティック, 密度0.8575g/cm <sup>3</sup> )	1.4735	260
ポリ(ビニルsec-ブチルエーテル) (アイソタクティック)	1.4740	254
ポリドデシルメタクリレート	1.4740	208
ポリオキシエチレンオキシスクシノイル (ポリエチレンスクシネート)	1.4744	244
ポリテトラデシルメタクリレート	1.4746	201-264
エチレン-プロピレン共重合体 (EPR-ゴム)	1.4748-1.48	140-260

ポリヘキサデシルメタクリレート	1.4750	288
ポリビニルフォルメート	1.4757	310
ポリイソブチルメタクリレート	1.477	333
エチルセルロース	1.479	316
ポリビニルアセタール	1.48 -1.50	305
セルロースアセテート	1.48 -1.50	322-751
セルローストリプロピオネート	1.48 -1.49	400
ポリオキシメチレン	1.48	232
ポリビニルブチラール	1.48 -1.49	322
ポリ(n-ヘキシルメタクリレート)	1.4813	268
ポリ(n-ブチルメタクリレート)	1.483	293
ポリ(n-プロピルメタクリレート)	1.484	308
ポリエチルメタクリレート	1.485	338
ポリ(1, 1-ジエチルプロピルメタクリレート)	1.4889	268
ポリメチルメタクリレート	1.4893	378
ポリ(2-デシル-1, 3-ブタジエン)	1.4899	220
ポリビニルアルコール	1.49 -1.53	358
ポリエチルグリコレートメタクリレート	1.4903	328
メチルセルロース(低粘度)	1.497	423
ポリウレタン	1.5 -1.6	200-400
ポリ(1, 2-ブタジエン)	1.5000	269
ポリビニルフォルマール	1.50	
セルロースニトレート	1.50 -1.514	326
ポリ(2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン)	1.5000	190
ポリ(2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン)	1.5028	221
ポリプロピレン(密度0.9075 g/cm <sup>3</sup> )	1.5030	260
ポリイソブテン	1.505 -1.51	200
ポリボルニルメタクリレート	1.5059	383
ポリ(2-ヒープチル-1, 3-ブタジエン)	1.5060	293
ポリエチレングリコールジメタクリレート	1.5063	
ポリシクロヘキシルメタクリレート	1.5066	356
グッタペルカ( $\beta$ )	1.509	215
ポリオキシエチレン(高分子量)	1.51 -1.54	232
ポリエチレン(密度0.914 g/cm <sup>3</sup> )	1.51	148
ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)	1.5119	328
ポリブテン(アイソタクティック)	1.5125	249
グッタペルカ( $\alpha$ )	1.514	215
ポリ(1, 3-ブタジエン)	1.5154	269
ポリ(2-クロロエチルメタクリレート)	1.517	365
ポリ(2-ジエチルアミノエチルメタクリレート)	1.5174	289
天然ゴム	1.519 -1.52	200
ポリアクリロニトリル	1.52	
ポリメタクリロニトリル	1.52	
ポリイソブレン	1.521	200
ポリアクリックアシド	1.527	379
ポリ(1-ビニル-2-ピロリドン)	1.53	327
セルロース	1.54	243-443
ポリビニルクロライド	1.54 -1.55	354
ポリ(2-ブプロモエチルメタクリレート)	1.5426	325
ポリ(N-アリルメタクリルアミド)	1.5476	433

7		8
ポリイソプロピルメタクリレート	1.552	354
ポリ(p-イソプロピルスチレン)	1.554	360
ポリクロロアレン	1.554 -1.558	253
ポリベンジルメタクリレート	1.5680	327
ポリフェニルメタクリレート	1.5706	383
ポリ(オキシ-2, 6-ジメチルフェニレン)	1.575	482
ポリオキシエチレンオキシテフタロイル(アモルファス)		
	1.5750	342
ポリビニルベンゾエート	1.5775	344
ポリ(4-メトキシ-2-メチルスチレン)	1.5868	358
ポリ(o-メチルスチレン)	1.5874	409
ポリスチレン	1.59 -1.592	373
ポリ(o-メトキシスチレン)	1.5932	348
ポリ(p-メトキシスチレン)	1.5967	362
ポリビニリデンクロライド	1.60 -1.63	255
ポリ(o-クロロスチレン)	1.6098	392
ポリ(2, 6-ジクロロスチレン)	1.6248	440
ポリビニルナフタレン	1.6818	432
ポリビニルカルバゾール	1.683	423, 481

上記ポリマー以外にも、電離放射線硬化型材料を用いることができる。電離放射線硬化型材料としては、電子線硬化型樹脂及び紫外線硬化型樹脂が有用であり、電子線硬化性樹脂と紫外線硬化性樹脂とは、後者が光重合開始剤と増感剤を含有することを除いて、成分的に同様なものであり、一般的には、皮膜形成成分としてその構造中にラジカル重合性の活性基を有するポリマー、オリゴマー、モノマーを主成分とするもので、粘度では、200 cps以下であることが望ましい。このようなポリマー、オリゴマーとして、ウレタンアクリレートやポリエ 30 ステルアクリレートのような市販品から容易に入手可能なものが本発明に適用可能である。モノマーとしては、市販のアクリル酸又はメタクリル酸誘導体等の電離放射線硬化型モノマーが本発明に適用可能である。上記の硬化樹脂を紫外線硬化性樹脂とするためには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等 40 を混合して用いることができる。

【0016】電離放射線照射方法としては、従来の技術がそのまま適用でき、例えば電子線照射の場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速機から放出される50~1,000 KeV、好ましくは、100~300 KeVのエネルギーを有する電子線を、0.1~100 Mrad、好ましくは、1~10 Mrad、照射することにより硬化させることができ、また、紫外線照射の場合は、超高圧水銀\* 50

\* 灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から発せられる紫外線を、0.1~10,000 mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは、10~1,000 mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより硬化させることができる。

【0017】なお、本発明のホログラム記録シートは、上記したように、従来から知られているコーティング方法、例えば、ロールコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、ブレードコーティング等とラミネーション工程を併用することで作製できるため、新たな設備を必要とせず、コスト的に有利であると同時に、ホログラムの使用に応じた環境条件、すなわち、耐熱性、耐溶媒性を持つ可塑剤入りフィルムの使用も可能になるという利点も有している。

【0018】なお、本発明のホログラム記録シートは、ヘッドアップディスプレイのコンバイナー用以外にも、装飾用、偽造防止用等に用いることができる。

【0019】上記の説明から明らかなように、本発明のホログラム記録シートは、支持フィルム上にホログラム記録感材がコーティングされてなるホログラム記録シートにおいて、前記支持フィルムは可塑剤を含むフィルムからなり、かつ、前記支持フィルムとホログラム記録感材の間に可塑剤の移行を防止するバリア層が設けられていることを特徴とするものである。

【0020】この場合、支持フィルム及びバリア層は、ホログラム記録感材の屈折率に比較して屈折率差が0.05以内の材料からなることが望ましい。

【0021】また、バリア層は、ドライフィルム形態の場合、支持フィルム又はホログラム記録感材上に剥離可能に形成されていることが望ましい。

## 【0022】

【作用】本発明においては、支持フィルムが可塑剤を含むフィルムからなり、支持フィルムとホログラム記録感材の間に可塑剤の移行を防止するバリア層が設けられているので、支持フィルムに含まれている可塑剤がホログラム記録感材へ移行するのを防ぐことができるため、記録波長と再生波長のズレを防ぐことができ、また、支持フィルムとして、ホログラムの使用の環境条件に合わせて、例えば、耐熱性、耐溶媒性を持つ可塑剤入り耐熱性フィルム、可塑剤入り耐溶媒性フィルム等の各種用途に応じたものを使用することができる。同時に、ホログラム記録材料も従来から知られている多くのものが使用できるため、ホログラム記録が容易であり、また、コスト的にも有利であるという利点を有するものである。

## 【0023】

【実施例】次に、本発明の実施例とその比較例について説明する。

(実施例1) 屈折率( $n_D$ ) 1.49で厚さ50 $\mu$ mの\*

ホログラム感光性材料組成

ポリビニルアセテート(日本合成化学(株):PV-500)	100部
フェノキシエチルアクリレート(サートマー:SR-339)	30部
シアニン色素(NK-1420:日本感光色素(株))	1部
3,3',4,4'-テトラキス(ヒープチルジオキシカルボニル)ベンゼン	5部
ノニルフェニルアルコールエチレンオキシサイド付加物	

(エマルゲン903:花王(株)) 5部

(比較例1) 上記実施例1のポリビニルアルコールのバリア層を設けない以外は実施例1と同様の条件でホログラム記録シートを作製した。

【0026】得られたホログラム記録シートにホログラム記録を行ったところ、不要干渉縞は発生しなかったが、経時的に不安定であり、再生波長が長波長側にシフトした。

【0027】(比較例2) 実施例1のTACフィルムの代わりにPETフィルム(帝人(株):HP-7、 $n_D=1.66$ )を用い、かつ、ポリビニルアルコールのバリア層を設けずに実施例1と同様の条件でホログラム記録シートを作製した。

【0028】得られたホログラム記録シートにホログラム記録を行ったところ、不要干渉縞が発生した。ただし、ホログラムは経時的に安定であった。

## 【0029】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のホログラム記録シートによれば、支持フィルムが可塑剤を含むフィルムからなり、支持フィルムとホログラム記録感材の間に可塑剤の移行を防止するバリア層が設けられているので、支持フィルムに含まれている可塑剤が\*

\*トリアセチルセルコース(TAC)フィルム(フジタック:富士写真フィルム(株))上に、屈折率1.50( $n_D$ )のポリビニルアルコール(電気化学工業(株):K24E)を10wt%の固形分で水に溶解したものを、乾燥膜厚で5 $\mu$ mになるように、ロールコーティングした。この上に、下記の組成で屈折率1.50( $n_D$ )のホログラム感光性材料を20%の固形分でメチルエチルケトンに溶解したものを、乾燥膜厚で30 $\mu$ mになるように、ロールコーティングした。さらに、上述のように水に溶解したポリビニルアルコールをバリア層として表面にロールコーティングしたTACフィルムを、ポリビニルアルコール層がホログラム感光性材料層に接するようにラミネートした。

【0024】このようにして得られたホログラム記録シートにホログラム記録を行ったところ、不要干渉縞がなく、かつ、経時的に安定なホログラムが得られた。

## 【0025】

\*ホログラム記録感材へ移行するのを防ぐことができるため、記録波長と再生波長のズレを防ぐことができ、また、支持フィルムとして、ホログラムの使用の環境条件に合わせて、例えば、耐熱性、耐溶媒性を持つ可塑剤入り耐熱性フィルム、可塑剤入り耐溶媒性フィルム等の各種用途に応じたものを使用することができる。同時に、ホログラム記録材料も従来から知られている多くのものが使用できるため、ホログラム記録が容易であり、また、コスト的にも有利であるという利点を有するものである。

## 【図面の簡単な説明】

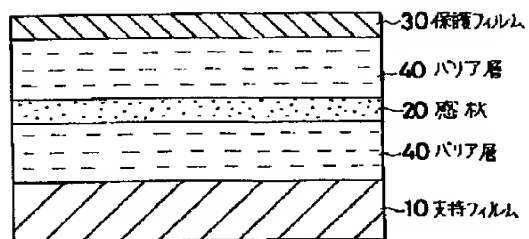
【図1】本発明のホログラム記録シートの1形態の層構成を示す断面図である。

【図2】従来の1形態のホログラム記録シートの層構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

10…支持フィルム  
20…感材  
30…保護フィルム  
40…バリア層

【図1】



【図2】

